

# **SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL**

**Patent number:** JP63165849  
**Publication date:** 1988-07-09  
**Inventor:** OBAYASHI KEIJI; KOBAYASHI HIDETOSHI  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** G03C7/26; G03C7/34  
**- european:** G03C7/392B5  
**Application number:** JP19860309228 19861227  
**Priority number(s):** JP19860309228 19861227

**Report a data error here**

## **Abstract of JP63165849**

**PURPOSE:** To increase the sensitivity and color density of a cyan image by incorporating a specified phenol type cyan coupler and diffusion resistant carboxylic acids developing no color.

**CONSTITUTION:** A phenol type cyan coupler represented by formula I and diffusion resistant carboxylic acids developing no color are incorporated into at least one layer of a color photographic sensitive material having a multilayered structure. In the formula I, R1 is aryl, a hetero ring or the like, R2 is alkyl, aryl or the like, R3 is H, alkyl or the like and Z is H, halogen or the like. The carboxylic acids include a compd. represented by formula II (where R12 is a group providing diffusion resistance to the compd. represented by the formula II, M<n+> is an H ion, a metallic ion or the like and n=1-4). The coupler and carboxylic acids are preferably incorporated into the red-sensitive emulsion layer. The resulting sensitive material has high sensitivity, exhibits high color developability even in a processing soln. contg. no benzyl alcohol and gives a cyan image whose density hardly lowers or changes even when an exhausted bleaching or bleach-fixing bath is used.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-165849

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月9日

G 03 C 7/34  
7/26

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特 願 昭61-309228

⑰ 出 願 昭61(1986)12月27日

⑱ 発 明 者 御 林 慶 司 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式  
社内⑲ 発 明 者 小 林 英 俊 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式  
社内⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

㉑ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

## 明 細 書

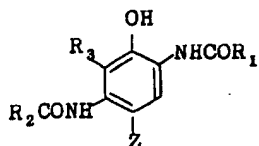
## 1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

## 2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有する多層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、その少なくとも一層中に下記一般式(I)で表わされるフェノール系シアンカプラー及び非発色性でかつ耐拡散性のカルボン酸類を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(I)



(式中、R<sub>1</sub> はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または複素環基を示す。R<sub>2</sub> はアルキル基またはアリール基を示す。R<sub>3</sub> は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を

示す。

Z は水素原子、ハロゲン原子または芳香族第1級アミン系発色現像主薬の酸化体との反応により離脱可能な基を示す。)

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高い発色性、特にベンジルアルコールのない処理液において高い発色性を示し、さらに現像処理中のランニングで疲労した漂白浴あるいは漂白定着浴を用いても発色濃度低下、変動の少ないシアン画像を与え、かつ処理後のシアン画像の熱堅牢性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

(従来の技術)

ハロゲン化銀感光材料に露光を与えたあと、発色現像処理することによりハロゲン化銀により酸化された芳香族第1級アミンなど現像主薬と色素形成カプラーとが反応し、色画像が形成される。一般に、この方法において、減色法による色再現法が良く使われ、青、緑、および赤色を再現するた

めに、それぞれ補色の関係にあるイエロー、マゼンタおよびシアンの色画像が形成される。

シアン画像形成カプラーとしては、フェノール類あるいはナフトール類が多く用いられている。ナフトール類は一般的に形成した色像が長波長で光を吸収するためプリント感材用としては好ましくなく、プリント感材ではフェノール類が一般に用いられてきた。ところが従来より用いられているシアンカプラー、たとえば米国特許第 2 3 6 7, 5 3 1 号、同 2 3 6 9, 9 2 9 号、同 2 4 2 3, 7 3 0 号および同 2 8 0 1, 1 7 1 号などに記載されている 2-アシルアミノフェノールシアンカプラーは、色像堅牢性が劣りまた酸化力の弱い漂白もしくは漂白定着液でのシアン画像濃度の低下、変動を生じるという問題点があつた。

これらの欠点を克服するために、米国特許第 2 7 7 2, 1 6 2 号、同 2 8 9 5, 8 2 6 号、同 4 1 2 4, 3 9 6 号および同 3 7 5 8, 3 0 8 号などに記載の 2, 5-ジアシルアミノフェノールシアンカプラーが提案された。

該特許に包含されている以外のものでも効果を発現しうる。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は第 1 に、高感度でかつ高い発色濃度を与えるシアン画像を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することであり、第 2 にベンジルアルコールのないカラー現像液で処理しても発色性の低下を起さないシアン画像を与えるハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することであり、第 3 に現像処理中のランニングで疲労した酸化力の弱い漂白もしくは漂白定着浴を用いても発色濃度低下、変動のないシアン画像を与えるカラー写真感光材料を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明のこれらの目的は、支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有する多層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、その少なくとも一層中に下記一般式(I)で表わされるフェノール系シアンカプラー及び非発色性でかつ耐拡散性のカルボン酸類を含有することを特徴とす

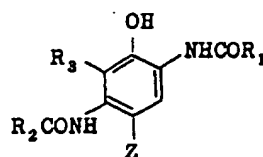
確かにこれらカプラーにより、上記問題点はある程度改良されたが、発色性能特にベンジルアルコールのない現像液での発色性能が不充分であることが明らかとなつた。

一方、特公昭 4 8 - 4 0 4 2 2 号には、アルキル置換フェノキシアルカンアミド基を耐拡散性基として有するカプラーの溶媒成分としてアルキル置換フェノキシアルキルカルボン酸を用いることが特許請求されている。しかしながら、該特許では本発明のシアンカプラーについて何ら記述がなされておらず、また本発明では該特許のように、カプラーがアルキル置換フェノキシアルカンアミド基を有する必要はなく、さらにカルボン酸がアルキル置換フェノキシアルキルカルボン酸である必要もなく、違いは明らかである。

また、ヨーロッパ特許公開 7 1 1 2 2 号には、エステル基を有するカルボン酸系化合物の発色改良効果と粒状改良効果が開示されている。しかし本発明の効果が発現しうるのは本発明内のシアンカプラーに特有のものであり、またカルボン酸も

るハロゲン化銀カラー写真感光材料において達成された。

一般式(I)



(式中、 $R_1$  はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または複素環基を示す。 $R_2$  はアルキル基またはアリール基を示す。 $R_3$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を示す。

$Z$  は水素原子、ハロゲン原子または芳香族第 1 級アミン系発色現像主薬の酸化体との反応により離脱可能な基を示す。)

以下に本発明において用いられる一般式(I)で表わされるシアンカプラーについて詳しく述べる。

一般式(I)の  $R_1$  及び  $R_2$  としては炭素数 1 ~ 32 のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、トリデシル

基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、アリル基、ヘプタデセニル基等)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基等)及び複素環基(例えば2-ピリジル基、2-イミダゾリル基、2-フリル基、6-キノリル基等)が挙げられる。

これらの基は、さらにアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、2-メトキシエトキシ基など)、アリールオキシ基(例えば、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ基、2-クロロフェノキシ基、4-シアノフェノキシ基など)、アルケニルオキシ基(例えば、2-プロペニルオキシ基など)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基など)、エステル基(例えば、ブトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、ブトキシスルホニル基、トルエンスルホニルオキシ基など)、アミド基(例えば、アセチルアミノ基、メタンスルホンアミド基、ジプロピルスルファモイルアミノ基など)、カルバモイル基(例えばジメチルカルバモイル基、エチルカルバモ

イル基など)、スルファモイル基(例えば、ブチルスルファモイル基など)、イミド基(例えば、サクシンイミド基、ヒダントイニル基など)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、ジメチルウレイド基など)、脂肪族もしくは芳香族スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、フェニルスルホニル基など)、脂肪族もしくは芳香族チオ基(例えば、エチルチオ基、フェニルチオ基など)、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基、スルホ基、ハロゲン原子などから選ばれた基で置換されていてもよい。

$R_3$  としては水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、炭素数1~18のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、ドデシル基等)及び炭素数1~18のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等)が挙げられる。

$R_3$  は水素原子またはカッブリング離脱基(カッブリング離脱原子を含む。以下同じ)を表わすが、

その例を挙げると、~~ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子など)~~、アルコキシ基(例えば、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、ドデシルオキシ基、カルボキシメトキシ基、メトキシエチルカルバモイルメトキシ基、カルボキシプロピルオキシ基、メチルスルホニルエトキシ基など)、アリールオキシ基(例えば、4-クロロフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-tert-オクチルフェノキシ基、4-カルボキシフェノキシ基など)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、テトラデカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基など)、スルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基など)、アミド基(例えば、シクロアセチルアミノ基、ヘプタフルオロブチルアミノ基、メタンスルホニルアミノ基、トルエンスルホニルアミノ基など)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、エトキシカルボニルオキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基など)、アリールオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノ

キシカルボニルオキシ基など)、脂肪族もしくは芳香族チオ基(例えば、エチルチオ基、フェニルチオ基、テトラゾリルチオ基など)、イミド基(例えば、サクシンイミド基、ヒダントイニル基など)、芳香族アゾ基(例えばフェニルアゾ基など)などがある。これらの離脱基は写真用に有用な基を含んでいてもよい。

次に一般式(I)で表わされるシアнкаプレーにおける好ましい置換基の例について述べる。

一般式(I)において好ましい  $R_1$  はアリール基、複素環基であり、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アシル基、カルバモイル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、スルホニル基、スルファミド基、オキシカルボニル基、シアノ基で置換されたアリール基であることがさらに好ましい。

$R_2$  は好ましくは置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基であり、特に好ましくは置換アリールオキシ置換のアルキル基であり、 $R_3$  は好ましくは水素原子である。

$R_4$  は好ましくは水素原子、ハロゲン原子(特に

好ましくは塩素原子またはフッ素原子)、アルコキシ基またはフェノキシ基である。

一般式(I)で表わされるシアンカプラーはその置換基 $R_1, R_2, R_3$ または $Z$ において2価またはそれ以上の多価の連結基によつて互いに結合して2量体またはそれ以上の多量体を形成していてもよく、また $R_1, R_2, R_3$ または $Z$ のいずれかにおいて高分子主鎖に結合するポリマー状カプラーであつてもよい。これらの場合、前記各置換基の炭素数範囲を越えてもよい。ポリマー状カプラーは置換基 $R_1, R_2, R_3$ または $Z$ のいずれかに含ませたエチレン性二重結合部位を互いに重合させることによつて得られ、シアンカプラーモノマーの単重合合体でもまた芳香族第一級アミン現像薬酸化体とカップリング反応しない非発色性エチレン様モノマーとの共重合合体でもよい。

芳香族第一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体としてはアクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、 $\alpha$ -アルキルアクリル酸(例えばメタクリル酸など)および

ルエーテル)、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、 $N$ -ビニル-2-ピロリドン、 $N$ -ビニルピリジン、および2-および4-ビニルピリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン様不飽和単量体は2種以上を一緒に使用することもできる。例えば $n$ -ブチルアクリレートとメチルアクリレート、スチレンとメタクリル酸、メタクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

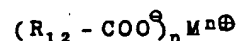
ポリマーカラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性単量体カプラーと共重合させるための非発色性エチレン様不飽和単量体は形成される共重合体の物理的性質および/または化学的性質例えば溶解度、写真コロイド組成物の結合剤例えばゼラチンとの相容性、その可撓性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

本発明に用いられるポリマーカプラーは水可溶性のものでも、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマーカプラーラテックスが好ましい。

これらのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、 $n$ -ブチルアクリルアミド、 $t$ -ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $t$ -ブチルアクリレート、 $iso$ -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレートおよび $\beta$ -ヒドロキシメタクリレート)、メチレンジビスアクリルアミド、ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニルラウレート)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばスチレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチ

本発明において用いられる前記非発色性でかつ耐拡散性のカルボン酸類は下記一般式(IV)で表わされる。

一般式(IV)



$R_{12}$ は一般式(IV)の化合物に耐拡散性を与えている置換基を表わし、 $M^{n\oplus}$ は水素イオン、金属イオンまたはアンモニウムイオンを表わし、 $n$ は1~4の整数を表わす。

一般式(IV)の化合物に耐拡散性を付与する $R_{12}$ で表わされる基は、総炭素数8から40、好ましくは12から32で、直鎖ないし分岐鎖のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $iso$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -ウンデシル基、 $n$ -トリデシル基等)、アルケニル基(例えばアリル基、デセニル基、ドデセニル基、オレイル基等)、シクロアルキル基(例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基等)、アルキニル基(例え

ばプロパルギル基等)、アラルキル基(例えばベンジル基、フェネチル基等)、シクロアルケニル基(例えばシクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等)、アリール基(例えばフェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基等)または複素環基(すなわちヘテロ原子として窒素原子、酸素原子またはイオウ原子のうち少なくとも1個の原子を環の構成要素とする5ないし7員環の単環または縮合環の複素環基で、例えば2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-キノリル基、2-フリル基、2-チエニル基、4-ピラゾリル基、4-イミダゾリル基等)を表わし、これらは総炭素数が8から4.0の範囲になるように置換されており、置換基の数は1個でも複数個でもよい。(ただしこれらの基のうち炭素数が8以上のものは置換されていなくてもよい。)これらの基への置換基の例として、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、メルカプト基、アルコキシ基(例えばメトキシ基、

エトキシ基、ドデシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基、2-4-ジ-tert-ペンチルフェノキシ基、3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ基、3-ペンタデシルフェノキシ基、2-クロロ-4-tert-ペンチルフェノキシ基、2-シアノフェノキシ基、4-tert-オクチルフェノキシ基、4-ドデシルオキシフェノキシ基等)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ドデシルチオ基等)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基、4-ドデシルフェニルチオ基、4-オクチルオキシフェニルチオ基等)、アルキルスルホニル基(メチルスルホニル基、ベンジルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基、p-トリルスルホニル基、4-ドデシルフェニルスルホニル基、4-ドデシルオキシフェニルスルホニル基等)、カルボンアミド基(例えばアセトアミド基、ベンズアミド基、N-フェニルアセトアミド基、テトラデカンアミド基等)、スルホンアミド基(例えばメチルスル

ホンアミド基、フェニルスルホンアミド基、p-トリルスルホンアミド基、ヘキサデシルスルホンアミド基等)、アミノ基(例えばアミノ基、ジメチル<sup>アミ</sup>基、ピロリジル基、ピペリジル基、ドデシルアミノ基、アニリノ基等)、カルバモイル基(例えばカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N-ドデシルカルバモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジロキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル基等)、アシロキシ基(例えばアセトキシ基等)、スルファモイル基(例えばスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、ジヘキシルスルファモイル基等)、アシル基(例えばアセチル基、ベンゾイル基等)、イミド基(例えばコハク酸イミド基等)、ウレイド基(例えば3,3-ジメチルウレイド基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えばエトキシカルボニルアミノ基等)、

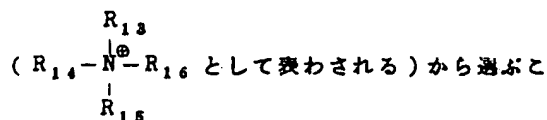
アリール基(例えばフェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基等)及び複素環基(例えば1-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、2-ピリジル基、4-ピリジル基、2-キノリル基、2-フリル基、2-チエニル基、1-ベンゾトリアゾリル基、フタルイミド基等)等がある。

$R_{12}$ がアリール基、複素環基またはアラルキル基のときこれらの基への置換基としては前記置換基群の他にアルキル基(例えばメチル基、エチル基、iso-プロピル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘキシル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基等)、アルケニル基(例えばアリル基、ヘキセニル基、オレイル基等)、アルキニル基(例えばプロパルギル基等)及びシクロアルキル基(例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)を例として挙げる事ができる。

一般式〔Ⅳ〕で表わされる化合物の $R_{12}$ としては、置換フェノキシ基で置換されたアルキル基ま

たはカルボンアミド基もしくはアルコキシ基で置換されたアリール基が好ましい。

$M^{n+}$ は周期表の第Ⅰ族のイオン(たとえば $H^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ など)、第Ⅱ族のイオン(たとえば $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ など)、第Ⅵ族のイオン(たとえば $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ など)およびアンモニウムイオン



とができるが、好ましくは周期表の第Ⅰ族のイオン、第Ⅱ族のイオン、およびアンモニウムイオンである。特に好ましくは $H^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、および $NH_4^+$ であり、最も好ましいのは $H^+$ である。

ここで $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ は水素原子、アルキル基(たとえばメチル基、エチル基、n-ブチル基など)、置換アルキル基、アラルキル基(たとえばベンジル基、フェネチル基など)、置換アラルキル基、アリール基(たとえばフェニル基、ナフチル基など)および置換アリール基を表

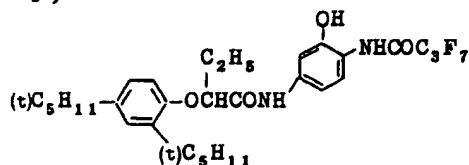
わし、 $R_{13}$ から $R_{16}$ までの炭素数は20を超えることはなく、また $R_{13}$ から $R_{16}$ の間で環を形成していてもよく、また同じでも異なつてもよい。

ここでアルキル基、アラルキル基、アリール基の置換基としては、ニトロ基、水酸基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基(たとえばメトキシ基)、アリールオキシ基(たとえばフェノキシ基)、アシルオキシ基(たとえばアセトキシ基)、カルボンアミド基(たとえばアセトアミド基)、スルホンアミド基(たとえばメチルスルホンアミド基)、スルファモイル基(たとえばメチルスルファモイル基)、ハロゲン原子(たとえばフッ素、塩素、臭素)、カルボキシ基、カルバモイル基(たとえばメチルカルバモイル基など)、アルコキシカルボニル基(たとえばメトキシカルボニル基など)、スルホニル基(たとえばメチルスルホニル基)が挙げられる。この置換基が2つ以上あるときは同じでも異なつてもよい。

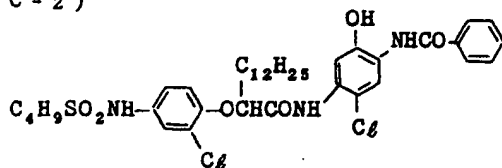
次に一般式(I)で表わされるカプラーのうち、好ましい具体例を示すが、これらに限定されること

はない。

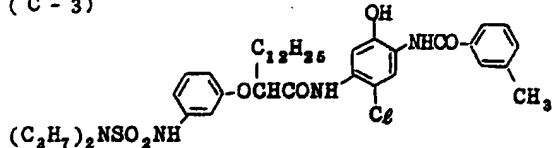
(C-1)



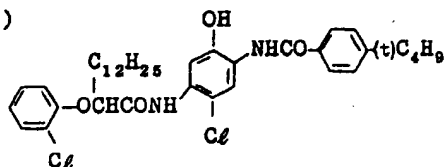
(C-2)



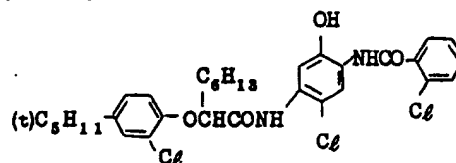
(C-3)



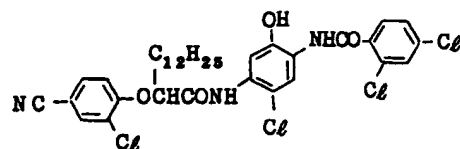
(C-4)



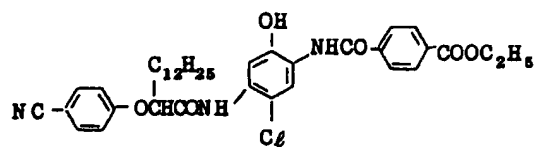
(C-5)



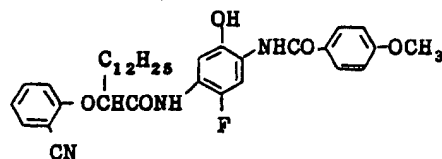
(C-6)



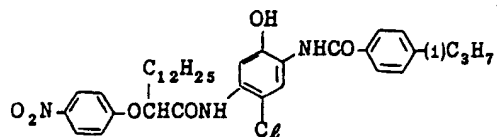
(C-7)



(C-8)



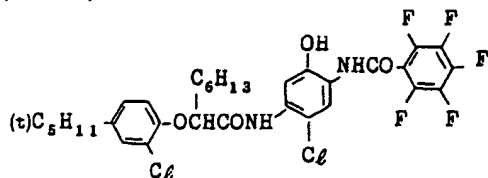
(C-9)



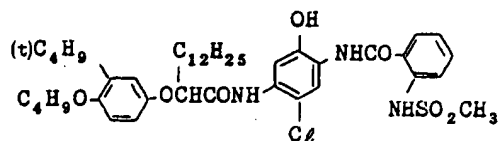
(C-13)



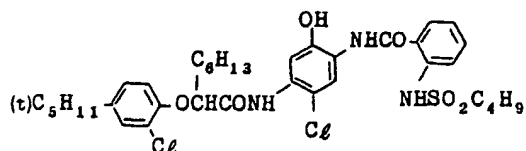
(C-10)



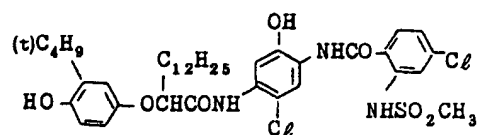
(C-14)



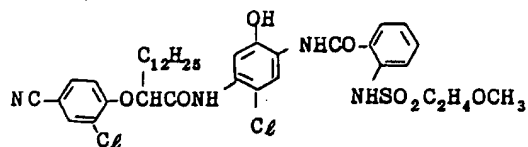
(C-11)



(C-15)



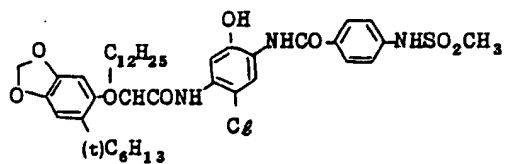
(C-12)



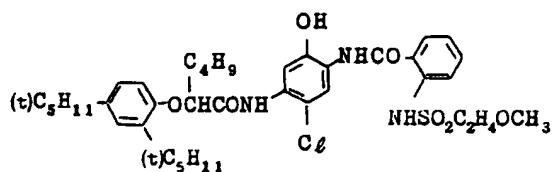
(C-16)



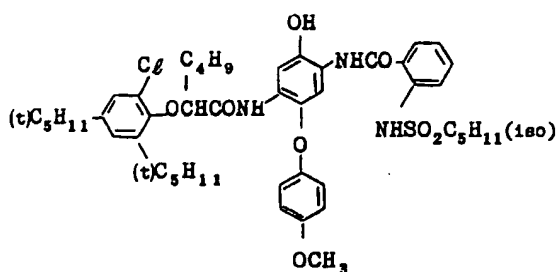
(C-17)



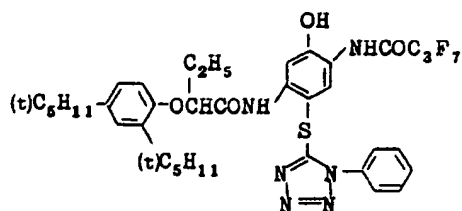
(C-20)



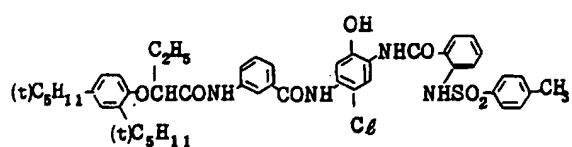
(C-18)



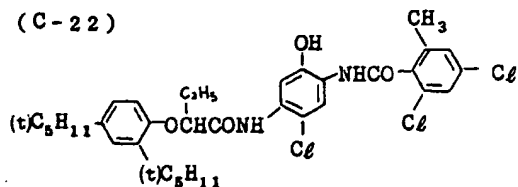
(C-21)



(C-19)

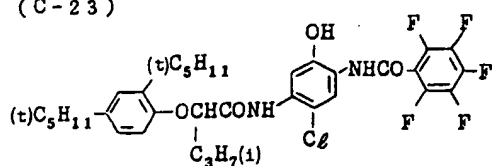


(C-22)

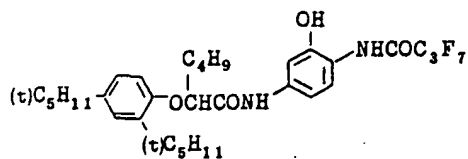




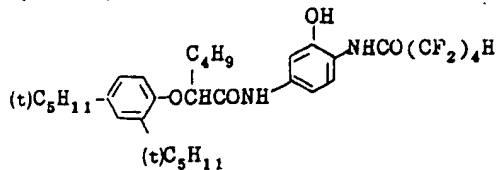
(C-23)



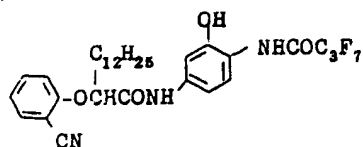
(C-24)



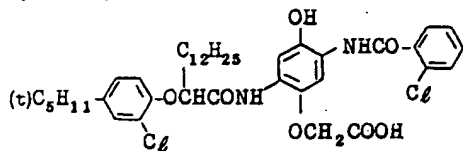
(C-25)



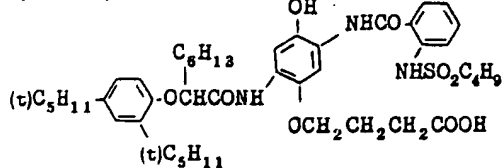
(C-26)



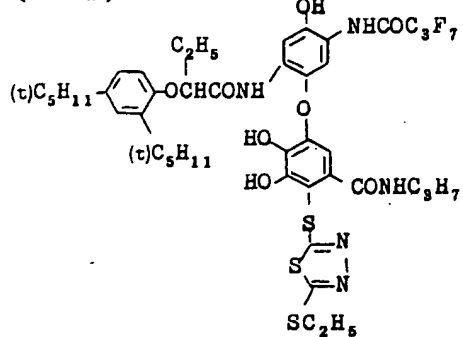
(C-30)



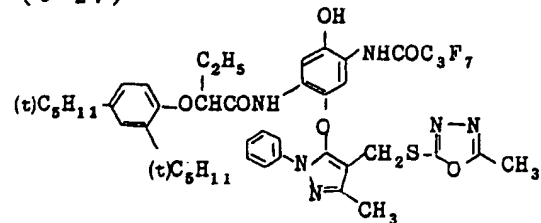
(C-31)



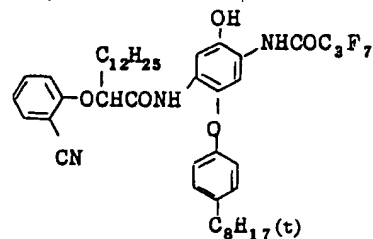
(C-32)



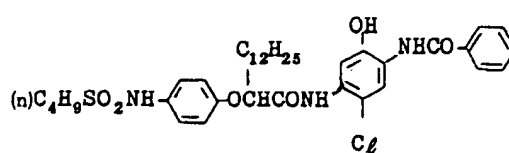
(C-27)



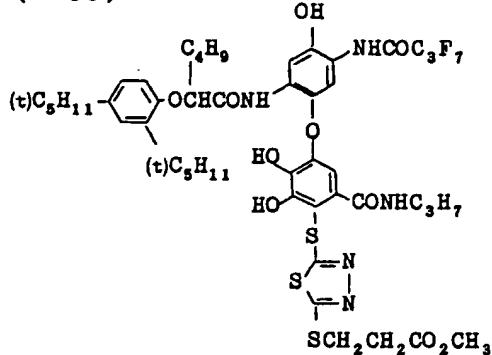
(C-28)



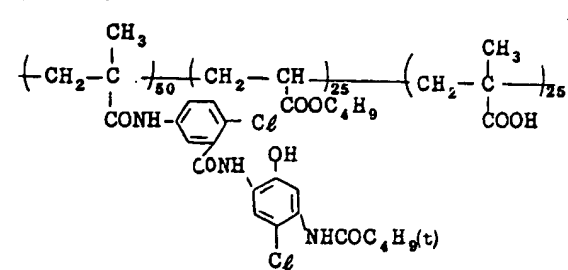
(C-29)



(C-33)

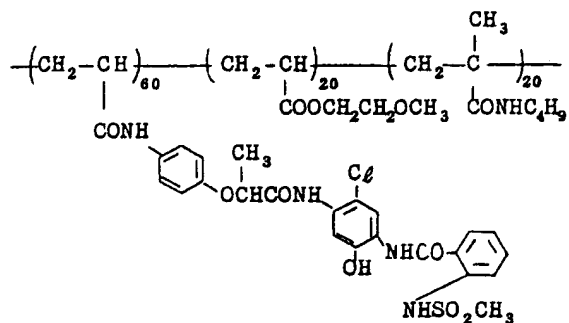


(C-34)

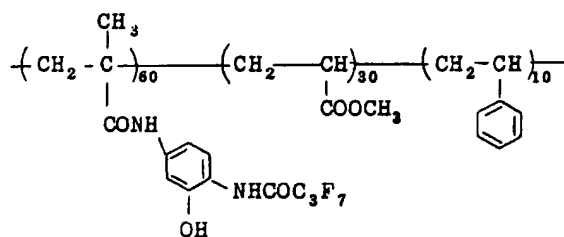


(組成比は重量比、以下同じ)

(C-35)

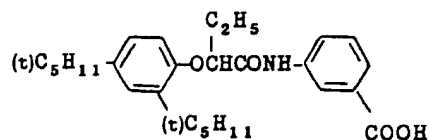


(C-36)

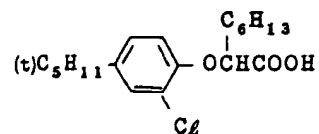


一般式(I)で表わされるこれらのフェノール系シ  
アンカプラーは例えば米国特許 (US) 第  
4455367号、同第4500635号及び同  
第4557999号及び特開昭60-24547

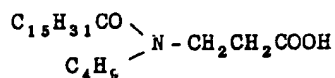
(A-5)



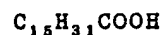
(A-6)



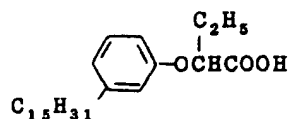
(A-7)



(A-8)



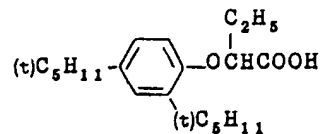
(A-9)



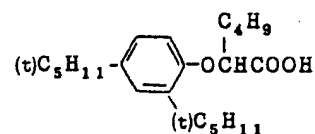
号明細書等に記載の方法により合成することがで  
きる。

次に一般式(N)で表わされる化合物のうち好  
ましい具体例を示すがこれらに限定するものでは  
ない。

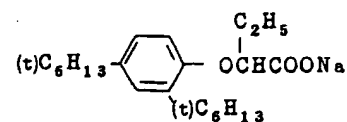
(A-1)



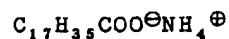
(A-2)



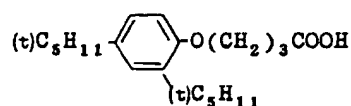
(A-3)



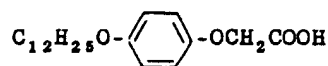
(A-4)



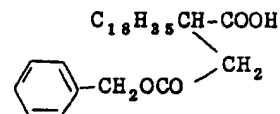
(A-10)



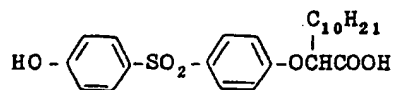
(A-11)



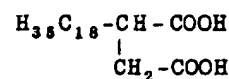
(A-12)



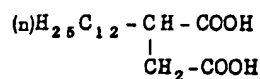
(A-13)



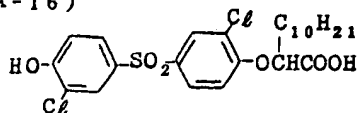
(A-14)



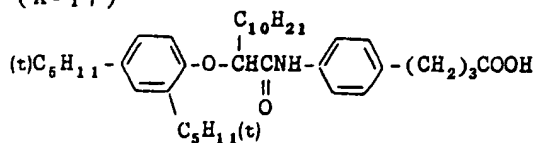
(A-15)



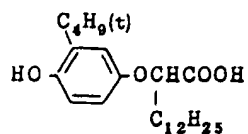
(A-16)



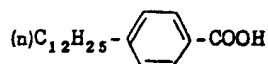
(A-17)



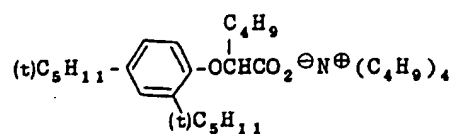
(A-18)



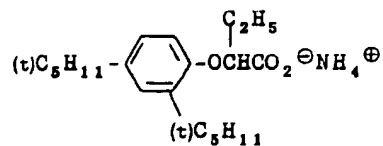
(A-19)



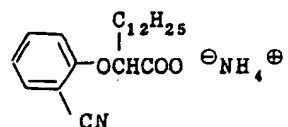
(A-20)



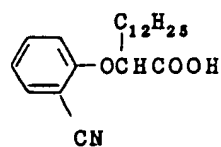
(A-21)



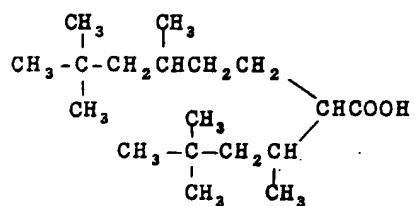
(A-22)



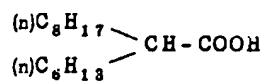
(A-23)



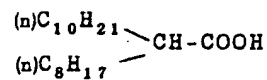
(A-24)



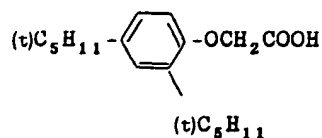
(A-25)



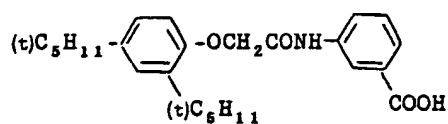
(A-26)



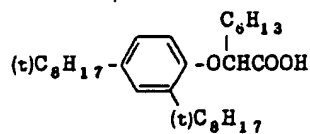
(A-27)



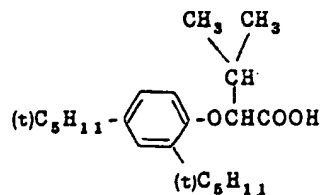
(A-28)



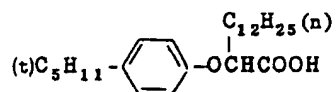
(A-29)



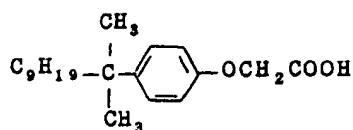
(A-30)



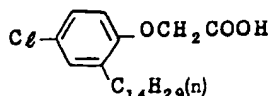
(A-31)



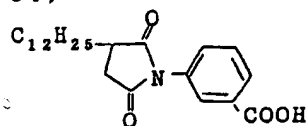
(A-32)



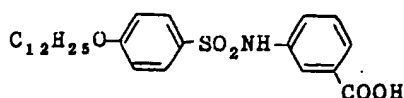
(A-33)



(A-34)



(A-35)



本発明のシアンカプラーは本発明のカルボン酸類と同一層に添加されるが、そのシアンカプラーの添加量は  $0.01 \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $0.05 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは  $0.1 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$

面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約  $0.2 \text{ ミクロン}$  以下の微粒子でも投影面積直径が約  $1.0 \text{ ミクロン}$  に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・デスクロージャー (RD)、 $\text{No. } 17643$  (1978年12月)、22～23頁、"乳剤製造 (Emulsion preparation and types)"、および同  $\text{No. } 18716$  (1979年11月)、648頁、グラフキダ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, Chemic et Phisique Photographique, Paul Montel, 1967)、ダフイン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966))、ゼリクマン著「写真乳剤の製造と塗

である。本発明のカルボン酸類は、同一層に含有される本発明のシアンカプラーに対して重量比で  $0.01 \sim 100$  倍、好ましくは  $0.05 \sim 20$  倍、より好ましくは  $0.1 \sim 5$  倍である。

本発明のシアンカプラーおよび本発明のカルボン酸類は同一層に用いられ、感光材料中のいずれの層でもよいが、好ましくは赤感光性ハロゲン化銀乳剤層またはその隣接層であり、より好ましくは赤感光性乳剤層である。

本発明のシアンカプラーは本発明のカルボン酸類単独あるいは2種以上併用して分散混合することができ、さらに従来公知の後述される高沸点有機溶媒と併せて用いることもできる。

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約25モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀である。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八

布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman et al, Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964) などに記載された方法を用いて調製することができる。

米国特許第3574628号、同3655394号および英国特許第1413748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガフト著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Guttoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻、248～257頁 (1970年)；米国特許第4434226号、同4414310号、同4433048号、同4439520号および英国特許第2112157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい、また、エピタキシャル接合によつて組成の異なるハロゲン化銀が接合されてい

てもよく、また例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。

また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行つたものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャー 6 17643 および同 6 18716 に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤種類	RD17643	RD18716
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤		同上
3 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄~ 648頁右欄
4 増白剤	24頁	
5 かぶり防止剤 および安定剤	24~25頁	649頁右欄~

マゼンタカプラーとしては5-ピラズロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4310619号、同第4351897号、欧州特許第73636号、米国特許第3061432号、同第3725067号、リサーチ・ディスクロージャー 6 24220 (1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャー 6 24230 (1984年6月)、特開昭60-43659号、米国特許第4500630号、同第4540654号等に記載のものが特に好ましい。

シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4052212号、同第4146396号、同第4228233号、同第4296200号、第2369929号、第2801171号、同第2895826号、同第3772002号、米国特許第3446622号、同第4333999号、同第4451559号、同第4427767号、欧州特許第161626A号等に記載のものが好

6 光吸収剤、フィル ター染料 紫外線吸収剤	25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左~右欄
8 色素画像安定剤	25頁	
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄
10 バインダー	26頁	同上
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12 塗布助剤、表面 活性剤	26~27頁	同上
13 スタチック防止剤	27頁	同上

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー (RD) 6 17643、VII-C~G に記載された特許に記載されている。

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3933501号、同第4022620号、同第4326024号、同第4401752号、特公昭58-10739号、英国特許第1425020号、同第1476760号、等に記載のものが好ましい。

ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャー 6 17643 の VII-G 項、米国特許第4163670号、特公昭57-39413号、米国特許第4004929号、同第4138258号、英国特許第1146368号に記載のものが好ましい。

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4366237号、英国特許第2125570号、欧州特許第96570号、西独特許 (公開) 第3234533号に記載のものが好ましい。

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3451820号、同第4080211号、同第4367282号、英国特許第2102173号等に記載されている。

カップリングに伴つて写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出する DIR カプラーは、前述の RD17643、VII~F 項に記載された特許、

特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、米国特許第4248962号に記載されたものが好ましい。

現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2097140号、同第2131188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。

その他、本発明の感光材料に用いることのできるカプラーとしては、米国特許第4130427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4283472号、同第4338393号、同第4310618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950等に記載のDIR レドックス化合物放出カプラー、欧州特許第173302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー等が挙げられる。

本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。

水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は

工程のかわりに特開昭57-8543号記載のよりな多段向流安定化処理が代表例として挙げられる。

#### (実施例)

以下に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体上に第1表に示した第1層(最下層)~第7層(最上層)を塗布して、多層カラー写真感光材料101を作成した。各層のゼラチン硬化剤としては2-オキシ-4,6-ジクロロ-5-トリアジンナトリウムを用いた。

#### (試料102~114)

試料101のシアンカプラー(x)を等モルで置き換え、また、第5層に本発明の化合物を塗布量0.07g/m<sup>2</sup>になるように添加し、試料102~114を作成した。

これら試料に像様露光を与え、下記のカラー現像を行なった。

米国特許第2322027号などに記載されている。

ラテックス分散法の工程、効果、および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4199363号、西独特許出願(OIS)第2541274号および同第2541230号などに記載されている。

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD、№17643の28頁、および同№18716の647頁右欄から648頁左欄に記載されている。

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD、№17643の28~29頁、および同№18716の651左欄~右欄に記載された通常の方法によつて現像処理することができる。

本発明のカラー写真感光材料は、現像、漂白定着もしくは定着処理の後に通常水洗処理又は安定化処理を施す。

水洗工程は2槽以上の槽を向流水洗にし、節水するのが一般的である。安定化処理としては水洗

#### 処理(i)

処理工程	温度	時間
カラー現像(i)	33℃	3分30秒
漂白定着	33℃	1分30秒
水洗	24~34℃	3分
乾燥	80℃	1分

各処理液の成分は下記の通りである。

#### カラー現像液(i):

水	800ml
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g
ベンジルアルコール	15ml
ジエチレングリコール	10ml
亜硫酸ナトリウム	2.0g
臭化カリウム	0.5g
炭酸カリウム	30.0g
N-エチル-N-(β-メタンスルホン アミドエチル)-3-メチル-4- アミノアニリン硫酸塩	5.0g
ヒドロキシアミン硫酸塩	4.0g
螢光増白剤(4,4'-ジステルベン系)	1.0g
水を加えて	1000ml
(pH(25℃):10.10)	

漂白定着液 :

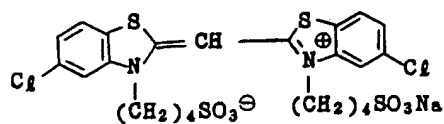
水	400ml
チオ硫酸アンモニウム (70 溶液)	150ml
亜硫酸ナトリウム	18g
エチレンジアミン四酢酸鉄 (Ⅲ)	
アンモニウム	55g
エチレンジアミン四酢酸 2Na	5g

第 1 表

層	主 な 組 成	使 用 量
第 7 層 (保護層)	ゼラチン ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 17%)	1.33g/m <sup>2</sup> 1.17g/m <sup>2</sup>
第 6 層 (紫外線吸収層)	ゼラチン 紫外線吸収剤(h) 溶 媒(j)	0.54g/m <sup>2</sup> 5.10×10 <sup>-4</sup> mol/m <sup>2</sup> 0.08g/m <sup>2</sup>
第 5 層 (赤感層)	塩化銀乳剤 (臭化銀 2 モル%, 平均粒子サイズ 0.4 μm) 銀: 臭化銀乳剤 (粒子サイズ 0.1 μm) 銀: ゼラチン シアノカプラー(k) 色像安定剤(l) 溶 媒(m)	0.22g/m <sup>2</sup> 0.005g/m <sup>2</sup> 0.90g/m <sup>2</sup> 7.05×10 <sup>-4</sup> mol/m <sup>2</sup> 5.20×10 <sup>-4</sup> mol/m <sup>2</sup> 0.33g/m <sup>2</sup>
第 4 層 (紫外線吸収層)	ゼラチン 紫外線吸収剤(h) 褐色防止剤(i) 溶 媒(j)	1.60g/m <sup>2</sup> 1.70×10 <sup>-4</sup> mol/m <sup>2</sup> 1.60×10 <sup>-4</sup> mol/m <sup>2</sup> 0.27g/m <sup>2</sup>
第 3 層 (緑感層)	塩化銀乳剤 (臭化銀 3 モル%, 平均粒子サイズ 0.5 μm) 銀: 臭化銀乳剤 (粒子サイズ 0.1 μm) 銀: ゼラチン マゼンタカプラー(e) 色像安定剤(f) 溶 媒(g)	0.15g/m <sup>2</sup> 0.007g/m <sup>2</sup> 1.56g/m <sup>2</sup> 3.38×10 <sup>-4</sup> mol/m <sup>2</sup> 1.69×10 <sup>-4</sup> mol/m <sup>2</sup> 0.57g/m <sup>2</sup>
第 2 層 (褐色防止層)	ゼラチン 褐色防止剤(d)	0.70g/m <sup>2</sup> 2.33×10 <sup>-4</sup> mol/m <sup>2</sup>
第 1 層 (青感層)	塩化銀乳剤 (臭化銀 2 モル%, 平均粒子サイズ 0.8 μm) 銀: ゼラチン イエローカプラー(a) 色像安定剤(b) 溶 液(c)	0.35g/m <sup>2</sup> 1.35g/m <sup>2</sup> 6.91×10 <sup>-4</sup> mol/m <sup>2</sup> 1.13g/m <sup>2</sup> 0.02g/m <sup>2</sup>
支 持 体	ポリエチレンラミネート紙 (第 1 層側のポリエチレンに白色顔料 (TiO <sub>2</sub> ) と青味染料 (群青など) を含む。)	

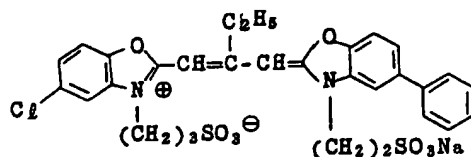
各乳剤の分光増感剤としては次のものを用いた。

青感性乳剤層；



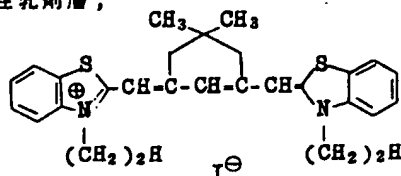
(ハロゲン化銀1モル当たり  $4.0 \times 10^{-4}$  モル添加。)

緑感性乳剤層；

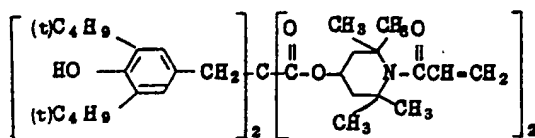


(ハロゲン化銀1モル当たり  $3.0 \times 10^{-4}$  モル添加。)

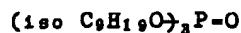
赤感性乳剤層；



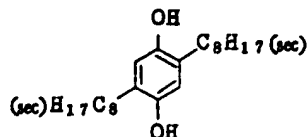
(b)



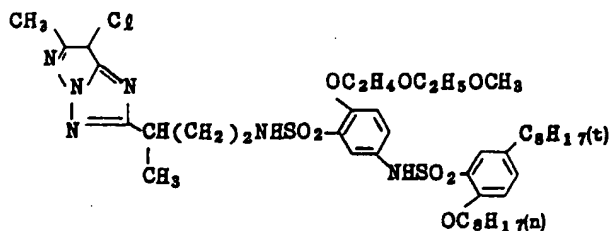
(c)



(d)



(e)

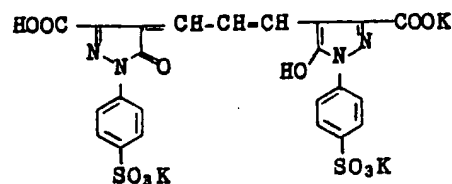


(ハロゲン化銀1モル当たり  $1.0 \times 10^{-4}$  モル添加。)

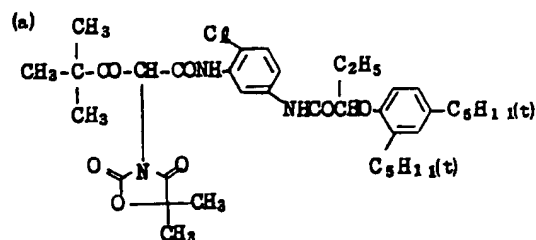
各乳剤層のイラジエーション防止染料としては

次の染料を用いた。

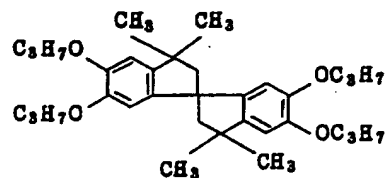
緑感性乳剤層；



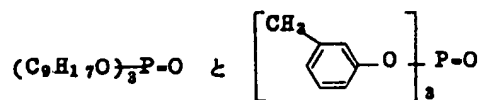
カプラーなど本実施例に用いた化合物の構造式は下記の通りである。



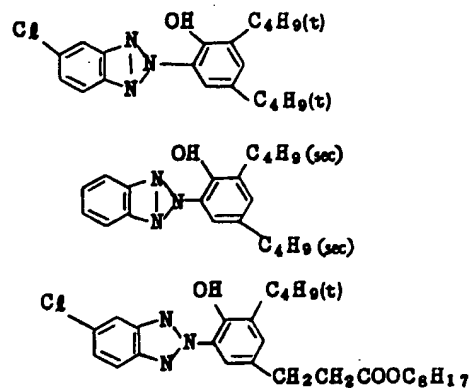
(f)



(g)



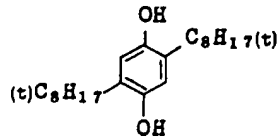
(h)



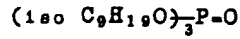
の1:5:3混合物(モル比)



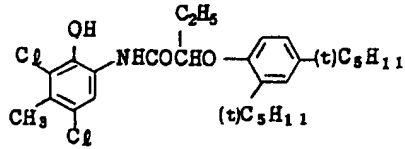
(1)



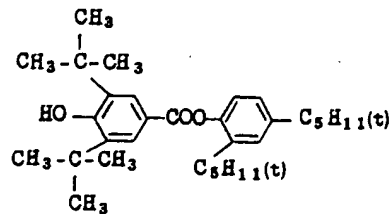
(3)



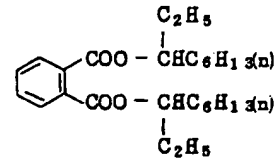
(x)



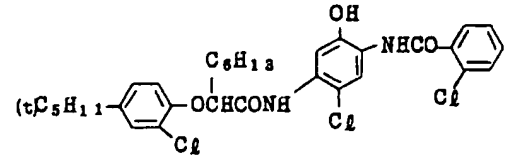
(1)



(m)



(n)



第 2 表

試 料	第 5 層 のカプラー	第 5 層の 添加物	相 対 感 度 処 理 ( 1 ) ( 2 )		強制劣化漂白 定着液での $\Delta D_R \max$
			(1)	(2)	
101 (比較例)	(k)	—	100	76	−0.15
102   '	(C-5)	—	95	66	−0.01
103   '	(C-10)	—	95	71	0.00
104   '	(C-1)	—	103	76	−0.03
105   '	(k)	A - 2	105	100	−0.18
106   '	'	A - 5	102	98	−0.18
107   '	'	A - 10	108	102	−0.17
108 (本発明)	(C-5)	A - 2	102	98	−0.01
109   '	'	A - 5	102	95	0
110   '	'	A - 10	105	100	−0.01
111   '	(C-10)	'	102	100	0
112   '	(C-1)	A - 2	110	105	−0.03
113   '	'	A - 5	105	102	−0.03
114   '	'	A - 10	110	105	−0.02

また、カラー現像液(1)からベンジルアルコールを除いたカラー現像液を処理(2)とした。

さらに、上記漂白定着液をカラーペーパー用自動現像機を用いて、フジカラーペーパー（富士写

真フィルム社製）を連続処理し、定常状態になつた被写液を強制劣化漂白定着液とした。

これらの処理液を用いて行なつた結果を第 2 表に示した。

第 2 表から本発明の試料は、ベンジルアルコール有無での発色の処理依存性が少なく、いずれの場合も高感度であり、かつ強制劣化漂白定着液を用いてもほとんど濃度低下のないことが明らかである。

代 理 人 弁理士(8107) 佐々木 清 隆

(ほか 3 名)